

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/089655 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B60C 9/00, 9/04, 9/20
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003815
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 22 日 (22.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-098800 2003 年 4 月 2 日 (02.04.2003) JP
特願2003-098866 2003 年 4 月 2 日 (02.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区 京橋 1 丁目 10 番
1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 滝村 護
(TAKIMURA, Mamoru) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小
平市 小川東町 3-1-1 株式会社 ブリヂストン 技
術センター内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 興作 (SUGIMURA, Kosaku); 〒1000013
東京都千代田区 霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビルディング
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

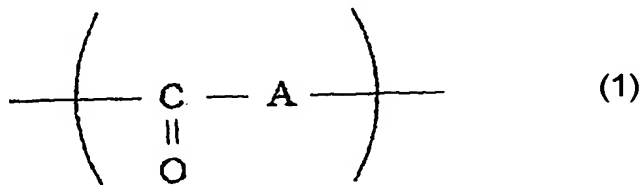
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RUBBERIZED FIBROUS MATERIAL AND PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称: ゴム付き繊維材料及び空気入りタイヤ



(57) Abstract: A rubberized fibrous material for use in the reinforcing belt layer of a pneumatic tire. The rubberized fibrous material comprises fibers of a polyketone comprising repeating units represented by the following formula (1): (wherein A is a moiety derived from an ethylenic compound and polymerized through its ethylenic bond; and the A's may be the same or different in the repeating units) and a coating rubber with which the fibers are coated, wherein the coating rubber has a modulus at 100% elongation (room temperature) of 2.5 to 5.5 MPa and has a resilience of 60% or higher. Also provided is a pneumatic tire having a reinforcing belt layer comprising the rubberized fibrous material.

[続葉有]



(57) 要約:

空気入りタイヤのベルト補強層に用いられるゴム付き繊維材料であって、ゴム付き繊維材料が、下記式（１）：



（式中、Aはエチレン性結合によって重合されたエチレン性不飽和化合物由来の部分であり、各繰り返し単位において同一でも異なってもよい）

で表される繰り返し単位からなるポリケトン繊維と該繊維を被覆しているコーティングゴムとからなり、該コーティングゴムが2.5 MPa以上で、かつ5.5 MPa以下の100%伸張時モジュラス（室温）を有しており、さらに該コーティングゴムが60%以上の反発弾性率を有するゴム付き繊維材料及びかかるゴム付き繊維材料からなるベルト補強層を備える空気入りタイヤ。

明 細 書

ゴム付き繊維材料及び空気入りタイヤ

技術分野

本発明は、ポリケトンの繊維とコーティングゴムとからなるベルト補強層用のゴム付き繊維材料に関し、特に、本発明は、かかるゴム付き繊維材料からなるベルト補強層を備える空気入りタイヤに関する。

また、本発明は、ポリケトンの繊維とコーティングゴムとからなるカーカスプライ用のゴム付き繊維材料に関し、特に、本発明は、かかるゴム付き繊維材料からなるカーカスプライを備える空気入りタイヤに関する。

背景技術

現在、乗用車用ラジアルタイヤのベルト層には、主に角度付きスチールベルトを少なくとも2枚以上用いる。また、走行時の安定性確保、中でも高速時におけるベルト層の剥離（特に、ベルト層端部で顕著に起こる剥離）を防止し、耐久性を向上させるために、キャップ・レイヤ構造を採用することは一般的である。

キャップ・レイヤとは、タイヤ円周方向に連続して螺旋状に巻回すること等により形成されるプライのことをいい、ベルト補強層と称されることがある。「キャップ・レイヤ」は、以下、「ベルト補強層」と称する。

ベルト補強層のコード材質としては、ナイロンがおおむね使われてはいるが、近年の新品購入時の部品（Original Equipment：OE）の要求特性から、ナイロンは適切ではない。特に、ロードノイズ、フラットスポットの低減、あるいは前述の高速走行時におけるベルト層端部の迫出し性の不良が挙げられており、これらの改善が求められている。

それらの改善策として、ポリケトン繊維をベルト補強層に適用することが提案

されている。ポリケトン繊維は、ナイロンに比べて高弾性であり、かつガラス転移点（ T_g ）がないので、ロードノイズ及びフラットスポットの低減、或いは追出し抑制効果が期待できる（例えば、特許文献1：特開2000-142025号公報及び特許文献2：特開2001-334811号公報参照）。

従来、乗用車用ラジアルタイヤのカーカスプライには、一般的には、ポリエチレンテレフタレート（以下、単に、「PET」と称する。）の繊維が使用されている。また、近年、増加傾向にある超高性能（Ultra High Performance）車や、タイヤサイド部の発熱がシビアなサイズのタイヤのカーカスプライには、レーヨンの繊維が使用されている。

しかしながら、PETの繊維は高温時の接着性（耐熱接着）に問題があり、近年の高性能車の増加傾向には追従しえない面があり、また、一方のレーヨンの繊維も、前述の高性能車の増加傾向に対し、供給面に難があり、従って、前記2材質に替わるものとして、高弾性であり、かつ耐熱接着性にも優れる脂肪族ポリケトン繊維が注目されている（例えば、特許文献3：特開2000-190705号公報、特許文献4：特開2000-264012号公報、特許文献5：特開2001-334807号公報及び特許文献6：特開2002-307908号公報参照）。

本発明者は、上記従来例（特許文献1及び2等参照）には、以下の問題が生じる虞があることを見出した。

ナイロンをベルト補強層に用いる際のコーティングゴムを、ポリケトン繊維でもそのまま組み合わせる場合、ポリケトン繊維を用いることで追出し抑制には効果があるものの、ゴム～コード界面における剛性段差が大きくなり、応力集中を招くことから、高速耐久性（HSPドラムレベル）に関して、大幅なHSPドラムアップまでには繋がらないのである。

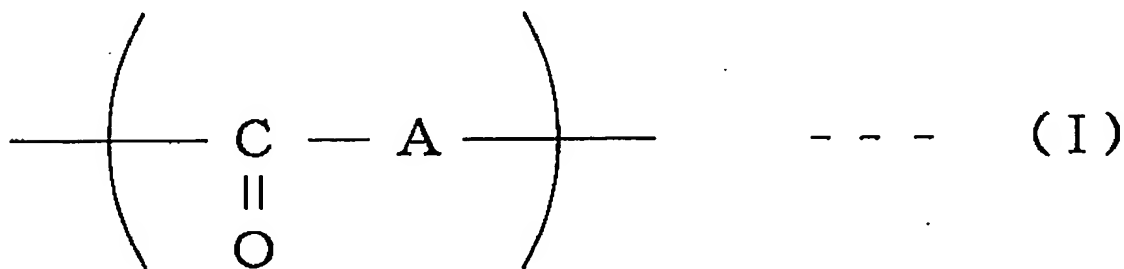
また、本発明者は、上記従来例（特許文献3～6等参照）には、以下の問題の生じる虞があることを見出した。

脂肪族ポリケトン繊維をカーカスプライに用いれば、PET及びレーヨンに比べ高弾性かつ耐熱接着に優れる点から、タイヤサイド〜ビード部にかけて負荷が掛かる耐久評価（ドラム試験）等で、大幅な性能向上が見込めるはずである。しかし、本発明者の研究によれば、PET及びレーヨンをカーカスプライに用いる場合のトリート用コーティングゴムを、脂肪族ポリケトン繊維でそのまま組み合わせる場合、ゴム〜コード界面における剛性段差が大きくなり、応力集中を招くことから、大幅なドラムアップまでには繋がらないことが知見された。

本発明の課題は、上記問題点を解決するため、ポリケトンの繊維とそれを被覆するコーティングゴムとの間の剛性バランスやロス特性等を適正化することである。

発明の開示

本発明は、空気入りタイヤのベルト補強層に用いられるゴム付き繊維材料であって、前記ゴム付き繊維材料が下記式（I）：



（式中、Aはエチレン性結合によって重合されたエチレン性不飽和化合物由来の部分であり、各繰返し単位において同一でも異なってもよい）

で表される繰返し単位から実質的になるポリケトンの繊維と前記繊維を被覆しているコーティングゴムとからなり、前記コーティングゴムが、2.5MPa以上で、かつ5.5MPa以下の100%伸長時モジュラス（室温）を有しており、

前記コーティングゴムが60%以上の反発弾性率を有することを特徴とするゴム付き繊維材料に係るものである。また、本発明は、かかるゴム付き繊維材料からなるベルト補強層を備える空気入りタイヤに係るものである。

さらに、本発明は、空気入りタイヤのカーカスプライに用いられるゴム付き繊維材料であって、前記ゴム付き繊維材料が前記式（I）で表される繰返し単位から実質的になるポリケトンの繊維と前記繊維を被覆しているコーティングゴムとからなり、前記コーティングゴムが、2.5MPa以上で、かつ5.5MPa以下の100%伸長時モジュラス（室温）を有することを特徴とするゴム付き繊維材料に係るものである。また、本発明は、かかるゴム付き繊維材料からなるカーカスプライを備える空気入りタイヤに係るものである。

本発明は、ポリケトンの繊維を被覆しているゴムの物性を2.5MPa以上で、かつ5.5MPa以下の100%伸長時モジュラス（室温）（以下、「100%伸長時モジュラス」を、単に、「 M_{100} 」と称することがある。）の所定範囲に規定し、このようにして形成されるゴム付き繊維材料をベルト補強層に適用することによって、高速耐久性に優れた空気入りタイヤが得られるという知見に基づくものである。

また、本発明は、ポリケトンの繊維を被覆しているゴムの物性を2.5MPa以上で、かつ5.5MPa以下の100%伸長時モジュラス（室温）の所定範囲に規定し、このようにして形成されるゴム付き繊維材料をカーカスプライに適用することによって、耐久性に優れた空気入りタイヤが得られるという知見に基づくものである。

本発明者は、乗用車用ラジアルタイヤ用ベルト補強層の材質として、ポリケトンの繊維を使用する場合のコーティングゴムについて、その物性を検討した。

その結果、本発明者は、コーティングゴムの物性を所定範囲内に規定することによって、ナイロンをベルト補強層に用いる際のコーティングゴムとは異なり、ポリケトンの繊維からなるコードとゴムとの界面における剛性段差が小さくなり、

応力集中が抑制され、大幅なドラムアップに繋がることを突き止め、本発明に至った。

本発明者の研究によれば、ベルトとベルト補強層との機能に関し、以下の関係が認められた。ベルトは、ベルト補強層と同様に、ベルトコード、例えば、スチールコードとそれを被覆するベルトコーティングゴムとからなる。ベルトコーティングゴムは、ベルトコードとの接着を確保しつつ、角度付きの2層のベルト交錯層の間に発生する層間剪断歪を抑制するという点では高弾性が望ましく、通常、弾性率の下限が規定される。一方、ベルト補強層のコーティングゴムも、ベルト端部の歪を抑制するだけならば高弾性が望ましいのに変わりはない。しかし、ベルト補強層は、部材配置位置としては、ベルトと共に反対側ではトレッドゴムとも接触しており、コーティングゴムが高弾性過ぎると逆にトレッドとベルト補強層との間の剛性段差が大きくなり過ぎて、高速耐久性を損なう結果となる。したがって、本発明のようにベルト補強層等に用いられるコーティングゴムには、最適な弾性範囲の規定が必要となる。

また、本発明者は、乗用車用ラジアルタイヤ用カーカスプライの材質として、ポリケトンの繊維を使用する場合のコーティングゴムについて、その物性を検討した。

その結果、本発明者は、コーティングゴムの物性を所定範囲内に規定することによって、PET及びレーヨンカーカスプライに用いる場合のトリート用コーティングゴムとは異なり、ポリケトンの繊維からなるコードとゴムとの界面における剛性段差が小さくなり、応力集中が抑制され、大幅なドラムアップに繋がることを突き止め、本発明に到達した。

本発明では、高弾性率かつ高ロスポリケトンの繊維に、所定の高弾性率かつ低ロスのコーティングゴムを適用することにより、ポリケトンの繊維／ゴムの剛性バランスやロス特性に著しく優れたゴム付き繊維材料を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

本発明の実施をする形態について説明する。

(1) ゴム付き繊維材料

ポリケトンの繊維と前記繊維を被覆するコーティングゴムとからなる。ベルト補強層用のものでよい。ベルト補強層に用いるのに適切な形状及び物性を有することができる。ポリケトンの繊維以外の繊維、例えば、ナイロンからなる繊維、かかる繊維を被覆するゴム、他のゴム層、充填剤等を含んでいてもよい。かかるゴム付き繊維材料は、ベルト補強層としてそのまま用いることもできるが、その後の適切な処理により、種々の中間品を経て、最終製品、特に、空気入りタイヤのベルト補強層として適用することができる。

また、ゴム付き繊維材料はカーカスプライ用のものでよい。カーカスプライに用いるのに適切な形状及び物性を有することができる。ポリケトンの繊維以外の繊維、例えば、PET、レーヨンからなる繊維、かかる繊維を被覆するゴム、他のゴム層、充填剤等を含んでいてもよい。かかるゴム付き繊維材料は、カーカスプライとしてそのまま用いることもできるが、その後の適切な処理により、種々の中間品を経て、最終製品、特に、空気入りタイヤのカーカスプライとして適用することができる。

(2) ポリケトンの繊維

該ポリケトンは、分子中にCO単位（カルボニル基）とエチレン性不飽和化合物由来の単位とが配列された交互共重合体、即ち、高分子鎖中で各CO単位の隣に、例えばエチレン単位等のオレフィン単位が一つずつ位置する構造である。また、該ポリケトンは、一酸化炭素と特定のエチレン性不飽和化合物一種との共重合体であってもよく、一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物二種以上との共重合体であってもよい。式(I)中のAを形成するエチレン性不飽和化合物としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセン、スチレン等の不飽和炭化水素化合物、メチルアクリレ

ート、メチルメタクリレート、ビニルアセテート、ウンデセン酸等の不飽和カルボン酸又はその誘導体、更にはウンデセノール、6-クロロヘキセン、N-ビニルピロリドン、及びスルニルホスホン酸のジエチルエステル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、特にポリマーの力学特性や耐熱性等の点から、エチレン性不飽和化合物としてエチレンを主体とするものを用いたポリケトンが好ましい。

エチレンと他のエチレン性不飽和化合物とを併用する場合、エチレンは、全エチレン性不飽和化合物に対し、80モル%以上になるように用いるのが好ましい。80モル%未満では得られるポリマーの融点が200℃以下になり、得られる有機繊維コードの耐熱性が不十分となる場合がある。有機繊維コードの力学特性や耐熱性の点から、エチレンの使用量は、特に全エチレン性不飽和化合物に対し90モル%以上が好ましい。前記のポリケトンは、公知の方法、例えばヨーロッパ特許公開第121965号、同第213671号、同第229408号及び米国特許第3914391号明細書に記載された方法に従って製造することができる。

本発明にかかる有機繊維コードに用いられるポリケトンの重合度は、m-クレゾール中、60℃で測定した溶液粘度が1.0～10.0 dL/gの範囲にあるのが好ましい。溶液粘度が1.0 dL/g未満では、得られる有機繊維コードの力学強度が不十分となる場合があり、コードの力学強度の観点から、溶液粘度が1.2 dL/g以上であるのが更に好ましい。一方、溶液粘度が10.0 dL/gを超えると、繊維化時の熔融粘度や溶液粘度が高くなりすぎて紡糸性が不良となる場合があり、紡糸性の観点から、溶液粘度が5.0 dL/g以下であるのが更に好ましい。繊維の力学強度及び紡糸性を考慮すると、溶液粘度は1.3～4.0 dL/gの範囲が特に好ましい。

上記ポリケトンの繊維化方法は、特に限定されないが、一般的には熔融紡糸法又は溶液紡糸法が採用される。熔融紡糸法を採用する場合には、例えば特開平1-124617号公報に記載の方法に従って、ポリマーを通常、融点より20℃

以上高い温度、好ましくは融点より40℃程度高い温度で溶融紡糸し、次いで、通常、融点より10℃以下低い温度、好ましくは融点より40℃程度低い温度において、好ましくは3倍以上の延伸比で、更に好ましくは7倍以上の延伸比で延伸処理することにより、容易に所望の繊維を得ることができる。

一方、溶液紡糸法を採用する場合、例えば特開平2-112413号公報に記載の方法に従って、ポリマーを例えばヘキサフルオロイソプロパノール、m-クレゾール等に0.25~20質量%、好ましくは0.5~10質量%の濃度で溶解させ、紡糸ノズルより押し出して繊維化し、次いでトルエン、エタノール、イソプロパノール、n-ヘキサン、イソオクタン、アセトン、メチルエチルケトン等の非溶剤浴、好ましくはアセトン浴中で溶剤を除去、洗浄して紡糸原糸を得、さらに(融点-100℃)~(融点+10℃)、好ましくは(融点-50℃)~(融点)の範囲の温度で延伸処理することにより、所望のフィラメントを得ることができる。また、このポリケトンには、熱、酸素等に対して十分な耐久性を付与する目的で酸化防止剤を加えることが好ましく、また必要に応じて艶消し剤、顔料、帯電防止剤等も配合することができる。

(3) コーティングゴム

ポリケトンの繊維(以下、単に「PK繊維」と称する。)を被覆しているゴムである。かかるコーティングゴムは、2.5MPa以上で、かつ5.5MPa以下の M_{100} を有する。かかる範囲の M_{100} より上でも下でも、PK繊維とコーティングゴムとの剛性段差の影響がでて、繊維とゴムとの界面のセパレーション性(例えば、HSPドラム等のドラムにて検出することができる。)が悪くなる。

かかるコーティングゴムは、PK繊維と同程度の高弾性率で、かつPK繊維に比べ低ロスである。かかる高弾性率で、かつ低ロスのコーティングゴムは、ゴム付き繊維材料として、PK繊維/ゴムの剛性バランス及びロス特性を適正化することができる。コーティングゴムは、好ましくは、60%以上の反発弾性率(Resilience)を有する。

コーティングゴムは、P K繊維を被覆する限り、種々の形状からなることができる。代表的には、被膜、シート等である。

コーティングゴムは種々のゴム組成物からなることができる。かかるゴム組成物は、ゴム成分に対し、必要に応じて、種々の添加剤が配合されたものである。代表的には、かかるゴム組成物は加硫処理された加硫ゴム組成物である。

(4) 被覆

上述のコーティングゴムが形成されるように行う。P K繊維は、ゴム組成物を用いて、浸漬、塗布、貼り合わせ等の公知の方法に従って被覆される。P K繊維は、ゴムによる被覆に先立って前処理することができる。

被覆後に得られる被覆P K繊維は、所定物性のコーティングゴムが形成されるように、任意の後処理を行うことができる。非加硫のゴム組成物が被覆されている場合には、その後に加硫処理を行うことができる。

(5) ベルト補強層

P K繊維と前記繊維を被覆しているコーティングゴムとからなる。かかるベルト補強層は、上述のゴム付き繊維材料からなることができる。ベルト補強層は空気入りタイヤの所定位置に配置される。

上述のような非加硫のゴム組成物を用いる場合、ベルト補強層用のゴム付き繊維材料は、空気入りタイヤの所定位置において上述の被覆P K繊維を加硫することによって得ることができる。

ベルト補強層は、上述のコーティングゴムの物性が損なわれない限り、種々のP K繊維の形状、配置、被覆形態等を有することができる。

(6) カーカスプライ

P K繊維と前記繊維を被覆しているコーティングゴムとからなる。かかるカーカスプライは、上述のゴム付き繊維材料からなることができる。カーカスプライは空気入りタイヤの所定位置に配置される。

上述のような非加硫のゴム組成物を用いる場合、カーカスプライ用のゴム付き

繊維材料は、空気入りタイヤの所定位置において上述の被覆 P K 繊維を加硫することによって得ることができる。

カーカスプライは、上述のコーティングゴムの物性が損なわれない限り、種々の P K 繊維の形状、配置、被覆形態等を有することができる。

(7) 空気入りタイヤ

上述のベルト補強層又はカーカスプライを備える。ベルト補強層又はカーカスプライの配置等は、公知の空気入りタイヤのように種々に設定することができる。かかる空気入りタイヤには、乗用車用タイヤ、安全タイヤ、重荷重用タイヤ等の種々のタイヤが含まれる。

以下、本発明を、実施例に基づいて詳細に説明する。

(実施例 1)

表 1 に示すコードとコーティングゴムとからなるベルト補強層用ゴム付き繊維材料を製造する。コード材質は P K 繊維であり、コード構造は 1 6 7 0 / 2 d t e x である。コーティングゴムは、表 1 に示す配合内容からなり、2. 5 M P a の M_{100} (室温)、1. 8 M P a の M_{100} (1 0 0 °C) 及び 6 6 % の反発弾性率を有する。なお、コーティングゴムの M_{100} 及び反発弾性率は、それぞれ、J I S - K - 6 2 5 1 - 1 9 9 3 及び J I S - K - 6 2 5 5 - 1 9 9 6 に従って測定する。

(実施例 2)

実施例 1 において、H A F カーボンを 4 0 質量部から 4 2 質量部に変え、コーティングゴムの M_{100} (室温)、 M_{100} (1 0 0 °C) 及び反発弾性率を、それぞれ 3. 0 M P a、2. 1 M P a 及び 7 0 % に変える以外は、実施例 1 と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

(実施例 3)

実施例 1 において、H A F カーボンを 4 0 質量部から 4 5 質量部に変え、硫黄

を2質量部から2.5質量部に変え、コーティングゴムの M_{100} （室温）、 M_{100} （100℃）及び反発弾性率を、それぞれ4.5MPa、2.9MPa及び72%に変える以外は、実施例1と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

（実施例4）

実施例1において、HAFカーボンを40質量部から48質量部に変え、硫黄を2質量部から2.7質量部に変え、コーティングゴムの M_{100} （室温）、 M_{100} （100℃）及び反発弾性率を、それぞれ5.0MPa、3.3MPa及び72%に変える以外は、実施例1と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

（比較例1）

実施例1において、コード材質をナイロンに変え、コード構造を1400/2 d t e xに変え、HAFカーボンを40質量部から38質量部に変え、硫黄を2質量部から1.8質量部に変え、コーティングゴムの M_{100} （室温）、 M_{100} （100℃）及び反発弾性率を、それぞれ2.0MPa、1.5MPa及び60%に変える以外は、実施例1と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

（比較例2）

実施例2において、コード材質をナイロンに変え、コード構造を1400/2 d t e xに変える以外は、実施例2と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

（比較例3）

実施例1において、HAFカーボンを40質量部から38質量部に変え、硫黄を2質量部から1.8質量部に変え、コーティングゴムの M_{100} （室温）、 M_{100} （100℃）及び反発弾性率を、それぞれ2.0MPa、1.5MPa及び60%に変える以外は、実施例1と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

（比較例4）

実施例2において、HAFカーボンを42質量部から44質量部に変え、コーティングゴムの M_{100} （100℃）及び反発弾性率を、それぞれ2.2MPa及び55%に変える以外は、実施例2と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

(比較例 5)

実施例 4 において、HAF カーボンを 48 質量部から 53 質量部に変え、硫黄を 2.7 質量部から 3 質量部に変え、コーティングゴムの M_{100} (室温)、 M_{100} (100℃) 及び反発弾性率を、それぞれ 6.0 MPa、3.9 MPa 及び 65% に変える以外は、実施例 4 と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

(性能評価)

実施例 1～4 及び比較例 1～5 で得られる各ゴム付き繊維材料をベルト補強層用として乗用車用タイヤに適用し、ベルト層端部迫出し量、及び高速耐久性を評価する。結果を表 1 に示す。

ベルト層端部迫出し量：

タイヤサイズ；195/65R14、タイヤ内圧：200 kPa 及びリムサイズ：6J-14 を適用した試作タイヤを、150 km/h の速度で走行させ、ショルダー領域の（高速変形）迫出し量を測定して求める。比較例 1 の迫出し量を指数 100 とし、迫出し量低減方向（良方向）で指数 100 以上になるように算出する。

高速耐久性：

上記と同様の試作タイヤを、150 km/h の速度で 30 分間走行させ、故障が無ければ速度を 6 km/h ずつ上げていき、故障が発生した時点で試験を打ち切る。比較例 1 の故障発生速度を指数 100 とし、耐久限界速度がアップする方向（良方向）で指数 100 以上になるように算出する。

表 1

		実施例				比較例				
		1	2	3	4	1	2	3	4	5
ゴム 付き 繊維	コード	PK	PK	PK	PK	ナイロン	ナイロン	PK	PK	PK
	材質	1670/2	1670/2	1670/2	1670/2	1400/2	1400/2	1670/2	1670/2	1670/2
	構造(dtex)	1670/2	1670/2	1670/2	1670/2	1400/2	1400/2	1670/2	1670/2	1670/2
	M ₁₀₀ (MPa, 室温)	2.5	3.0	4.5	5.0	2.0	3.0	2.0	3.0	6.0
	M ₁₀₀ (MPa, 100°C)	1.8	2.1	2.9	3.3	1.5	2.1	1.5	2.2	3.9
コーティングゴム 配合内容 (質量 部)	反発弾性率 (%)	66	70	72	72	60	70	60	55	65
	天然ゴム	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	HAFカーボン	40	42	45	48	38	42	38	44	53
	硫黄	2	2	2.5	2.7	1.8	2	1.8	2	3
	加硫促進剤NS	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	亜鉛華	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	ステアリン酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	ベルト層端部迫出し量 (指数)	175	182	190	195	100	101	170	181	200
	HSPドラムレベル (指数)	127	135	152	158	100	103	105	104	103

表1に示すように、実施例1～4のベルト補強層は、いずれも、乗用車用タイヤ（PSR）に適用する場合、比較例1～5のものよりも著しく高い高速耐久性を提供する。

（実施例5）

表2に示すコードとコーティングゴムとからなるカーカスプライ用ゴム付き繊維材料を製造する。コード材質はPK繊維であり、コード構造は1670/2dtexである。コーティングゴムは、表2に示す配合内容からなり、2.5MPaの M_{100} （室温）、1.8MPaの M_{100} （100℃）及び66%の反発弾性率を有する。なお、コーティングゴムの M_{100} 及び反発弾性率は、それぞれ、JIS-K-6251-1993及びJIS-K-6255-1996に従って測定する。

（実施例6）

実施例5において、HAFカーボンを40質量部から42質量部に変え、コーティングゴムの M_{100} （室温）、 M_{100} （100℃）及び反発弾性率を、それぞれ3.0MPa、2.1MPa及び70%に変える以外は、実施例5と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

（実施例7）

実施例5において、HAFカーボンを40質量部から45質量部に変え、硫黄を2質量部から2.5質量部に変え、コーティングゴムの M_{100} （室温）、 M_{100} （100℃）及び反発弾性率を、それぞれ4.5MPa、2.9MPa及び72%に変える以外は、実施例5と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

（実施例8）

実施例5において、HAFカーボンを40質量部から48質量部に変え、硫黄を2質量部から2.7質量部に変え、コーティングゴムの M_{100} （室温）、 M_{100} （100℃）及び反発弾性率を、それぞれ5.0MPa、3.3MPa及び72%に変える以外は、実施例5と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

(比較例 6)

実施例 5 において、コード材質を P E T に変え、コード構造を 1 4 0 0 / 2 d t e x に変え、H A F カーボン を 4 0 質量部 から 3 8 質量部 に変え、硫黄 を 2 質量部 から 1 . 8 質量部 に変え、コーティングゴムの M_{100} (室温)、 M_{100} (1 0 0 °C) 及び反発弾性率を、それぞれ 2 . 0 M P a 、 1 . 5 M P a 及び 6 0 % に変える以外は、実施例 5 と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

(比較例 7)

比較例 6 において、コード材質をレーヨンに変え、コード構造を 1 6 7 0 / 2 d t e x に変える以外は、比較例 6 と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

(比較例 8)

実施例 6 において、コード材質をレーヨンに変え、コード構造を 1 4 0 0 / 2 d t e x に変える以外は、実施例 6 と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

(比較例 9)

比較例 7 において、コード材質を P K 繊維に変える以外は、比較例 7 と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

(比較例 1 0)

実施例 8 において、H A F カーボン を 4 8 質量部 から 5 3 質量部 に変え、硫黄 を 2 . 7 質量部 から 3 質量部 に変え、コーティングゴムの M_{100} (室温)、 M_{100} (1 0 0 °C) 及び反発弾性率を、それぞれ 6 . 0 M P a 、 3 . 9 M P a 及び 6 5 % に変える以外は、実施例 8 と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

(性能評価)

実施例 5 ～ 8 及び比較例 6 ～ 1 0 で得られる各ゴム付き繊維材料をカーカスプライ用として乗用車用タイヤに適用し、ビード部耐久ドラム試験 (一例として、B F ドラム) を用いて評価する。結果を表 1 に示す。各カーカスプライを、タイヤサイズ: 1 9 5 / 6 5 R 1 4 、タイヤ内圧: 3 0 0 k P a 及びリムサイズ: 6 J - 1 4 の試作タイヤに通常のように適用し、規定荷重の 2 0 0 % の一定荷重を

かけ、60 km/hの一定速度で走行し、ライフをみる。比較例1のカーカスプライを備えるタイヤの迫出し量を指数100とし、ライフ（長い）方向で指数100以上になるよう算出する。

表 2

		実施例					比較例				
		5	6	7	8		6	7	8	9	10
ゴム 付き 繊維	コード	PK	PK	PK	PK		PET	レーヨン	レーヨン	PK	PK
	材質	1670/2	1670/2	1670/2	1670/2		1400/2	1670/2	1400/2	1670/2	1670/2
	構造(dtex)	2.5	3.0	4.5	5.0		2.0	2.0	3.0	2.0	6.0
	M ₁₀₀ (MPa, 室温)	1.8	2.1	2.9	3.3		1.5	1.5	2.1	1.5	3.9
	M ₁₀₀ (MPa, 100°C)	66	70	72	72		60	60	70	60	65
コーティング ゴム配合内容 (質量部)	反発弾性率(%)	100	100	100	100		100	100	100	100	100
	天然ゴム	40	42	45	48		38	38	42	38	53
	HAFカーボン	2	2	2.5	2.7		1.8	1.8	2	1.8	3
	硫黄	1	1	1	1		1	1	1	1	1
	加硫促進剤NS	2.5	2.5	2.5	2.5		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	亜鉛華	3	3	3	3		3	3	3	3	3
	ステアリン酸	125	155	167	175		100	105	109	115	112
ビード部耐久ドラム(指数)											

表 2 に示すように、実施例 5 ～ 8 のカーカスプライは、いずれも、乗用車用タイヤ（P S R）に適用する場合、比較例 6 ～ 1 0 のものよりも著しく高いビード耐久性を提供する。

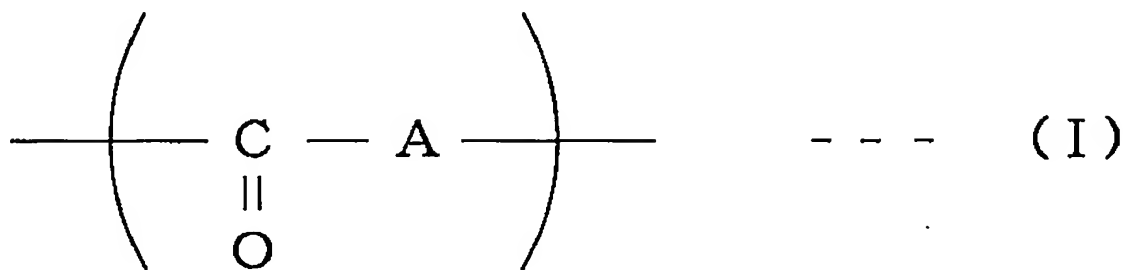
産業上の利用可能性

本発明によれば、高弾性率かつ高ロスのパキ繊維に、所定の高弾性率かつ低ロスのコーティングゴムを被覆するので、ゴム付き繊維材料のパキ繊維／ゴムの剛性バランスやロス特性が改善される。特に、かかるゴム付き繊維材料をベルト補強層として用いる場合、空気入りタイヤの高速耐久性を著しく向上させることができる。また、特に、かかるゴム付き繊維材料をカーカスプライとして用いる場合、空気入りタイヤの耐久性を著しく向上させることができる。

請 求 の 範 囲

1. 空気入りタイヤのベルト補強層に用いられるゴム付き繊維材料であって、前記ゴム付き繊維材料が

下記式 (I) :



(式中、Aはエチレン性結合によって重合されたエチレン性不飽和化合物由来の部分であり、各繰返し単位において同一でも異なってもよい)

で表される繰返し単位から実質的になるポリケトンの繊維と前記繊維を被覆しているコーティングゴムとからなり、前記コーティングゴムが、2.5 MPa以上で、かつ5.5 MPa以下の100%伸長時モジュラス(室温)を有しており、前記コーティングゴムが60%以上の反発弾性率を有することを特徴とするゴム付き繊維材料。

2. 空気入りタイヤのカーカスプライに用いられるゴム付き繊維材料であって、前記ゴム付き繊維材料が前記式 (I) で表される繰返し単位から実質的になるポリケトンの繊維と前記繊維を被覆しているコーティングゴムとからなり、前記コーティングゴムが、2.5 MPa以上で、かつ5.5 MPa以下の100%伸長時モジュラス(室温)を有することを特徴とするゴム付き繊維材料。

3. 前記コーティングゴムが60%以上の反発弾性率を有する請求項2記載の

ゴム付き繊維材料。

4. 前記式 (I) 中の A がエチレン基である請求項 1 ～ 3 のいずれか一項記載のゴム付き繊維材料。

5. ベルト補強層を備える空気入りタイヤであって、

前記ベルト補強層が前記式 (I) で表される繰返し単位から実質的になるポリケトンの繊維と前記繊維を被覆するコーティングゴムとからなり、前記コーティングゴムが、2. 5 MPa 以上で、かつ 5. 5 MPa 以下の 100% 伸長時モジュラス (室温) を有しており、前記コーティングゴムが 60% 以上の反発弾性率を有することを特徴とする空気入りタイヤ。

6. カーカスプライを備える空気入りタイヤであって、

前記カーカスプライが前記式 (I) で表される繰返し単位から実質的になるポリケトンの繊維と前記繊維を被覆するコーティングゴムとからなり、前記コーティングゴムが、2. 5 MPa 以上で、かつ 5. 5 MPa 以下の 100% 伸長時モジュラス (室温) を有することを特徴とする空気入りタイヤ。

7. 前記空気入りタイヤが乗用車用タイヤである請求項 5 又は 6 記載の空気入りタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003815

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B60C9/00, B60C9/04, B60C9/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B60C9/00, B60C9/04, B60C9/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-334313 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 07 December, 1999 (07.12.99), Claims; Par. Nos. [0040], [0041] (Family: none)	2, 6 1, 3-5, 7
Y	JP 5-294101 A (Bridgestone Corp.), 09 November, 1993 (09.11.93), Claim 1; Par. No. [0013] (Family: none)	1, 3-5, 7
A	JP 2001-239807 A (Bridgestone Corp.), 04 September, 2001 (04.09.01), Claim 7; Par. No. [0016] (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 June, 2004 (23.06.04)Date of mailing of the international search report
06 July, 2004 (06.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003815

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 57-151404 A (Bridgestone Tire Co., Ltd.), 18 September, 1982 (18.09.82), Full text & CA 1170556 A	1-7
A	JP 57-55203 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 02 April, 1982 (02.04.82), Claims (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B60C9/00、B60C9/04、B60C9/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B60C9/00、B60C9/04、B60C9/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 11-334313 A (横浜ゴム株式会社) 1999.12.07 特許請求の範囲、【0040】 【0041】 (ファミリーなし)	2, 6 1, 3-5, 7
Y	JP 5-294101 A (株式会社ブリヂストン) 1993.11.09 特許請求の範囲の請求項1、【0013】 (ファミリーなし)	1, 3-5, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.06.2004

国際調査報告の発送日

06.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大島 祥吾

4F

8710

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-239807 A (株式会社ブリヂストン) 2001.09.04 特許請求の範囲の請求項7、【0016】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 57-151404 A (ブリヂストンタイヤ株式会社) 1982.09.18 文献全体 & CA 1170556 A	1-7
A	JP 57-55203 A (横浜ゴム株式会社) 1982.04.02 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7